

JP2003297617

Title:

## METHOD OF MANUFACTURING NANO-SIZED FERROMAGNETIC ALLOY PARTICLES

Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method, by which mono-dispersed nano-sized ferromagnetic alloy particles having nano-sizes ( $\leq 10$  nm) and high coercive forces can be manufactured easily and inexpensively, in a state of the distribution of the particle diameter sizes of the particles is controlled, and to provide a structure which is adopted to ultrahigh density magnetic recording, by using the mono-dispersed nano-sized ferromagnetic alloy particles.

**SOLUTION:** By applying a reverse micelle method utilizing nano-sized water drops stably dispersed in an organic solvent by means of a surface active agent as a reaction field, a reverse micelle solution (1) containing a plurality of kinds of metallic ions and a surface active agent and a fluid dispersion (2) containing a reducing agent composed of a borohydride and a surface active agent are quickly mixed with each other. The structure is formed by arranging the nano-sized particles on a substrate in a nanometer scale, in a self-organized way by dropping a dispersion of the nano-sized particles obtained by the selective sedimentation of particle diameter sizes onto the substrate and making the solvent contained in the dispersion to dry quickly.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-297617

(P2003-297617A)

(43) 公開日 平成15年10月17日 (2003. 10. 17)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)		
H 0 1 F	1/06	B 2 2 F	9/00	B	4 K 0 1 7
B 2 2 F	9/00		9/24	C	5 D 0 0 6
	9/24	B 8 2 B	3/00		5 D 1 1 2
B 8 2 B	3/00	G 1 1 B	5/714		5 E 0 4 0
G 1 1 B	5/714		5/842	Z	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2002-100864 (P2002-100864)

(22) 出願日 平成14年4月3日 (2002. 4. 3)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 水野 幹久

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 佐々木 勇一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100090527

弁理士 館野 千恵子

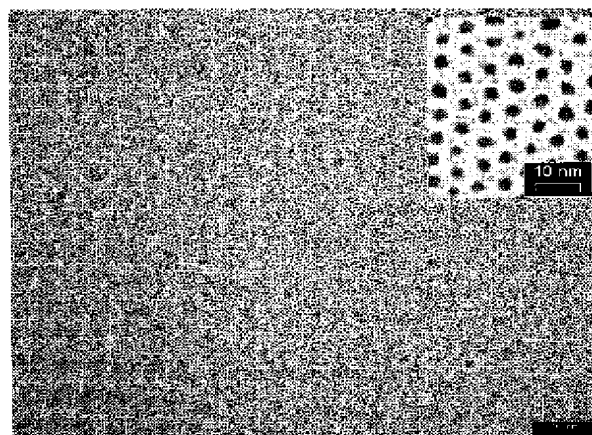
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 強磁性合金ナノ粒子の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 粒子径サイズ分布が制御され、単分散でナノサイズ (10 nm 以下) の高い保磁力を有する強磁性合金からなるナノ粒子の簡便で安価な製造方法を提供すると共に、単分散の強磁性合金ナノ粒子を用いて超高密度磁気記録用途に適合させた構造体を提供する。

【解決手段】 界面活性剤によって有機溶媒中に安定に分散したナノサイズの水滴を反応場として利用する逆ミセル法を適用し、複数種の金属イオンと界面活性剤とを含む逆ミセル溶液 (1) と、ホウ水素化物よりなる還元剤と界面活性剤とを含む分散液 (2) とを急速に混合する。粒子径サイズの選択的沈殿により得られたナノ粒子の分散溶液を基板上に滴下させ溶媒を素早く乾燥させてナノメートル・スケールで自己組織化的に配列させて構造体を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 界面活性剤によって有機溶媒中に安定に分散したナノサイズの水滴を反応場として利用する逆ミセル法による強磁性合金ナノ粒子の製造方法であって、金属塩化物、金属硫酸塩、金属硝酸塩、金属酢酸塩または金属炭酸塩を原料とする複数種の金属イオンと界面活性剤とを含む逆ミセル溶液（１）と、ホウ水素化物よりなる還元剤と界面活性剤とを含む分散液（２）とを急速に混合する工程を備えたことを特徴とする強磁性合金ナノ粒子の製造方法。

【請求項2】 前記逆ミセル溶液（１）と前記分散液（２）との混合が室温下で行われることを特徴とする請求項1に記載の強磁性合金ナノ粒子の製造方法。

【請求項3】 前記分散液（２）が均一な分散液であることを特徴とする請求項1に記載の強磁性合金ナノ粒子の製造方法。

【請求項4】 前記逆ミセル溶液（１）および前記分散液（２）における水と界面活性剤のモル濃度比 $R_w$ （ $[H_2O] / [界面活性剤]$ ）がいずれも4～16の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の強磁性合金ナノ粒子の製造方法。

【請求項5】 前記還元剤と全金属イオンのモル濃度比（ $[還元剤] / [金属イオン]$ ）が4～30の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の強磁性合金ナノ粒子の製造方法。

【請求項6】 前記強磁性合金ナノ粒子が粒径10nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の強磁性合金ナノ粒子の製造方法。

【請求項7】 界面活性剤によって有機溶媒中に安定に分散したナノサイズの水滴を反応場として利用する逆ミセル法による強磁性合金ナノ粒子の製造方法であって、金属塩化物、金属硫酸塩、金属硝酸塩、金属酢酸塩または金属炭酸塩を原料とする複数種の金属イオンと界面活性剤とを含む逆ミセル溶液（１）と、ホウ水素化物よりなる還元剤と界面活性剤とを含む分散液（２）とを急速に混合する工程と、得られた分散溶液中に一般式： $R-X$ （式中、 $R$ は炭素原子数が6～22の直鎖または分岐の炭化水素基を表し、 $X$ はカルボン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、チオール基またはアミノ基を表す。）で表される化合物および凝集剤を加えてナノ粒子を析出させる工程と、ナノ粒子に炭化水素溶媒を加えてナノ粒子の再分散を行う工程と、凝集剤を加えて粒子径サイズの選択的沈殿を行う工程と、得られたナノ粒子をアニールすることにより強磁性合金ナノ粒子を得る工程と、を備えたことを特徴とする強磁性合金ナノ粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高密度磁気記録媒体やナノエレクトロニクスあるいは永久磁石などの情報機器や電気・電子機器用途、生体分子標識剤や薬剤キャリアなどの医薬・医療用途、新規合成反応の触媒用途等に用いられる強磁性ナノ粒子の製造方法に関し、特に超高密度磁気記録媒体に好適な強磁性ナノ粒子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在、コンピュータなどに用いられる磁気記録媒体は急速に高密度化が進んでいる。例えば、ハードディスク（HD）装置における記録密度の上昇は年率60%とも言われ、それに伴い強磁性粒子の微細化の要求が高まっている。ところが、強磁性体粒子はサイズが小さくなると、その小さな体積中の磁気モーメントが自由に熱振動するため、磁化方向を記録することができなくなる。HD装置においては、Co、Cr、Ptなどの磁性材料が用いられているが、熱揺らぎの観点から10nm程度の大きさで限界が見えはじめている。そのため、磁気記録媒体に必要な保磁力を維持しながら微細化を達成するためには、磁気異方性が強い材料を用いることが重要となる。このような強い磁気異方性を示す磁性材料としては、Co、FePt、CoPt、MnBi、MnAlなどの遷移金属・合金、あるいはTb、Dy、Ho、 $RCo_5$ や $R_2Co_{17}$ （ $R$ ：軽希土類元素）などの希土類金属・合金がある。

【0003】他方、ナノ粒子の製造方法として知られているものに金属塩の液中還元法がある。この液中還元法を用いれば、従来の物理的あるいは化学的合成法であるスパッタ、金属蒸着、機械的粉碎、有機金属化合物の熱分解、電気化学めっき等と比較して、製造方法が簡便かつ安価であるほか、粒子サイズ分布が良好な粒子が得られる。これまでに液中還元法により製造されたナノ粒子としては、Au、Ag、Pd、Pt、Cu、Fe、Co、FePtなどの金属や合金があり、これらの中で強磁性ナノ粒子としてはFe、Co、FePtが含まれる。

【0004】一方、界面活性剤を用いて油中で安定に分散したナノサイズの水滴を反応場として利用する、いわゆる逆ミセル法による金属塩の液中還元によっても粒子サイズ分布の良い均一な粒子が得られる。このような方法で製造したものとしてAu、Ag、Pd、Pt、Co、Cuなどの金属ナノ粒子が報告されており、強磁性ナノ粒子としてはCoが含まれる。

【0005】FeやCo等の単分散強磁性金属ナノ粒子は空気に対して非常に敏感であり、化学的に不安定であるため、大量の材料を扱うときには安全性の問題がある。また、製造過程での処理操作においても費用のかかる空気遮断方策を講じた手法や手順を使用する必要がある。

り、しかも最終製品は密閉しない限り、酸化による経時変化を起こすという問題がある。

【0006】一方、前記FePt合金ナノ粒子は空気に対して安定である。このFePt合金ナノ粒子の製造方法に関しては、「Monodispers FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices」: S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser; Science, Vol. 287, 1989, 17 March, 2000に報告されている。しかしながら、この製造方法はPt(acac)<sub>3</sub> (白金のアセチルアセトン錯体) のポリオールによる還元 (ポリオールプロセス) とFe(Co)<sub>5</sub>の熱分解を同時に進行させることによってFePt合金ナノ粒子を得る製法であり、高温加熱が必要である。そのため、反応中に費用のかかる熱源を要するほか、反応系を空気から遮断する操作が必要であり、反応操作が煩雑となるなどの問題がある。更に、Fe(Co)<sub>5</sub>を原料として用いているため、熱分解の際にCOガスを発生するので安全上、取り扱い難いという問題がある。

【0007】また、逆ミセル法によって希土類イオンを含有する溶液を加水分解して単分散希土類酸化物超微粒子を得る技術も知られている (特開平9-255331号公報)。しかし、この方法は希土類の酸化物微粒子を得るものであり、金属合金を得る方法ではない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記のような問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、粒子径サイズ分布が制御され、単分散でナノサイズの高保磁力を有する強磁性合金からなるナノ粒子の簡便で安価な製造方法を提供することにある。更には、単分散の均一ナノ粒子を化学的自己組織化の手法により、超高密度磁気記録用途に適したナノメートル・スケールで規則的に配列した構造体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、界面活性剤によって有機溶媒中に安定に分散したナノサイズの水滴を反応場として利用する逆ミセル法を適用し、複数種の金属イオンと還元剤とを急速に混合することによって、単分散状態を有する強磁性合金からなるナノ粒子の製造方法を提供するものである。

【0010】すなわち本発明は、界面活性剤によって有機溶媒中に安定に分散したナノサイズの水滴を反応場として利用する逆ミセル法による強磁性合金ナノ粒子の製造方法であって、金属塩化物、金属硫酸塩、金属硝酸塩、金属酢酸塩または金属炭酸塩を原料とする複数種の金属イオンと界面活性剤を含む逆ミセル溶液(1)と、ホウ水素化物よりなる還元剤と界面活性剤を含む分散液(2)とを急速に混合する工程を備えたことを特

徴とする強磁性合金ナノ粒子の製造方法である。この製造方法によって、凝集せず、単分散で粒子径サイズが10nm以下の強磁性合金からなるナノ粒子を簡便にかつ安価に製造することが可能である。

【0011】また、前記逆ミセル溶液(1)と前記分散液(2)との混合を室温下で行うことにより、簡便で安価な強磁性合金ナノ粒子が製造される。更に、前記分散液(2)を均一な分散液とすることにより、容易に単分散の強磁性合金ナノ粒子が得られる。更にまた、前記逆ミセル溶液(1)および前記分散液(2)における水と界面活性剤のモル濃度比 $R_w = [H_2O] / [界面活性剤]$ を4~16の範囲とすることにより、逆ミセル溶液の生成が可能となり、粒子が不可逆的に凝集しない単分散の強磁性合金ナノ粒子が製造される。あるいは、前記還元剤と全金属イオンのモル濃度比 $[還元剤] / [金属イオン]$ を4~30の範囲とすることにより、還元速度の異なる金属イオンを合金化して単分散の強磁性合金ナノ粒子が製造される。また、粒子径サイズを10nm以下とすることにより、超高密度記録用に適したナノメートル(nm)・スケールで規則的に配列した薄膜(構造体)の自己組織化的構成を実現することが可能となる。

【0012】更に、上記請求項1に記載の強磁性合金ナノ粒子の製造方法は、実質的に以下の工程を備えている。すなわち、界面活性剤によって有機溶媒中に安全に分散したナノサイズの水滴を反応場として利用する逆ミセル法による強磁性合金ナノ粒子の製造方法であって、金属塩化物、金属硫酸塩、金属硝酸塩、金属酢酸塩または金属炭酸塩を原料とする複数種の金属イオンと界面活性剤とを含む逆ミセル溶液(1)と、ホウ水素化物よりなる還元剤と界面活性剤とを含む分散液(2)とを急速に混合する工程(a)と、得られた分散溶液中に一般式:  $R-X$  (式中、Rは炭素原子数が6~22の直鎖または分岐の炭化水素基を表し、Xはカルボン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、チオール基またはアミノ基を表す。) で表される化合物(表面保護剤)および凝集剤を加えてナノ粒子を析出させる工程(b)と、ナノ粒子に炭化水素溶媒を加えてナノ粒子の再分散を行う工程(c)と、凝集剤を加えて粒子径サイズの選択的沈殿を行う工程(d)と、得られたナノ粒子をアニールすることにより強磁性合金ナノ粒子を得る工程(e)とを備えており、前記工程(a)~(e)によって、粒子径サイズ分布が狭く制御され、単分散でナノサイズ(粒子径サイズ10nm以下)の高い保持力を有する強磁性合金からなるナノ粒子を、大気中で室温下、簡便かつ安価に製造することが可能である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明は前記のように強磁性合金からなる

ナノ粒子を、界面活性剤で有機溶媒中に安定に分散したナノサイズの水滴を反応場として利用した逆ミセル法を用いることによって製造する方法に係るものである。このような本発明の製造方法により製造される強磁性合金ナノ粒子としては、例えばCoPt、FePt、MnBi、MnAl等の遷移金属合金、あるいは $RCo_5$ 、 $R_2Co_{17}$  (R: 軽希土類元素)等の希土類金属合金があり、これらの強磁性合金は高密度磁気記録媒体に適した、高い結晶磁気異方性 ( $K_u \sim 10^6 - 10^7 \text{ J/m}^3$ ) を有している。

【0014】上記強磁性合金の遷移金属合金は、希土類金属合金に較べて空気中の酸素に対して安定であるほか、錆びにくいという利点がある。このため、数nmサイズ程度の強磁性体として用いる場合には、希土類金属合金よりも安定な遷移金属合金の方が適している。

【0015】本発明の強磁性合金ナノ粒子の製造方法について以下に説明する。前述のように本発明の製造方法は、複数種の金属イオンと界面活性剤とを含む逆ミセル溶液(1)と、ホウ素化合物よりなる還元剤と界面活性剤とを含む分散液(2)とを急速に混合する工程(a)と、混合により得られた分散溶液中に前記の一般式R-Xで表される化合物(表面保護剤)を加えた後、凝集剤を加えてナノ粒子を析出させる工程(b)と、ナノ粒子に炭化水素溶媒を加えてナノ粒子の再分散を行う工程(c)と、凝集剤を加えて粒子径サイズの選択的沈殿を行う工程(d)と、得られたナノ粒子をアニールすることにより強磁性合金ナノ粒子とする工程(e)とを備えている。

【0016】まず工程(a)では、複数種の金属イオンを含む水溶液と界面活性剤とを有機溶媒中で均一に混合し透明な逆ミセル溶液(1)を調製する。一方、還元剤水溶液と界面活性剤とを有機溶媒中で均一に混合し分散液(2)を調製する。なお、この分散液(2)の調製に際しては、還元剤水溶液と界面活性剤との混合後に、分散液(2)を静置しても還元剤が沈降しないように行うことが重要であると共に、特に分散液(2)が白濁した状態に保たれるように調製することが好ましい。

【0017】次に、調製した逆ミセル溶液(1)と分散液(2)とを急速に混合する。急速に混合するに際しては、溶液を激しく攪拌することが重要である。すなわち、急速かつ激しく攪拌する目安は、上記(1)と(2)の混合分散溶液中で生成する合金ナノ粒子が凝集しない程度に制御することが必要である。このような攪拌として、例えば超音波を照射する方法も使用できる。攪拌混合によって、混合後直ちに溶液の色が変化し、ナノ粒子が生成するが、これらの粒子は凝集せず、安定なナノ粒子分散溶液として得られる。

【0018】工程(a)において、水と界面活性剤の濃度比Rw ( $[H_2O] / [\text{界面活性剤}]$ ) は、4から16の範囲となるようにして逆ミセル溶液(1)を調製す

ることが好ましい。この理由は、Rwが4よりも小さい場合、逆ミセル溶液状態とすることができないためであり、他方Rwが16よりも大きい場合、前記逆ミセル溶液(1)と分散液(2)とを混合して急速に激しく攪拌、あるいは超音波を照射しても、生成したナノ粒子が不可逆的に凝集して沈殿を生じるためである。

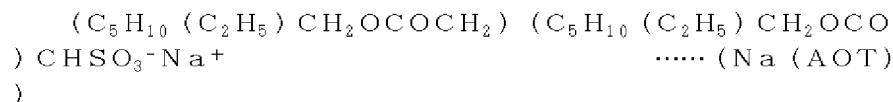
【0019】また、工程(a)において還元剤としては、Li、Na、Kなどのホウ素化合物(スーパーハイドライド等含む)が用いられる。かかる強い還元剤を使用することによって、室温で金属イオンの液中還元が行えるため、合金形成反応に熱源を必要としない。このようなホウ素化合物として、例えば $NaBH_4$ を使用するとほとんどの遷移金属イオンを還元することが可能である。この場合、一般に $NaBH_4$ の反応は非常に複雑であることが知られており、生成物は反応条件に強く依存し、例えばコバルトイオンの還元によりコバルト粒子を製造する場合、溶媒として水を用いると $CO_2B$ が生成し、溶媒に有機溶媒を用いるとCoが生成する。しかし、本発明におけるような反応場がナノサイズの水滴の場合、逆ミセル内の水の状態は通常のバルク水と状態が異なり反応挙動が変わるため、上記のようなホウ素化合物等の副生成物は生成せず、目的化合物のみが得られるという特徴がある。

【0020】本発明においては、合金ナノ粒子を得るために複数種類の金属イオンを含むナノサイズの水滴を反応場として同時に還元する。このような同時還元法では、用いる金属イオンの還元速度がそれぞれ異なるため、一般に還元速度の速い金属イオンが粒子の核を形成し、還元速度の遅い金属イオンが粒子の殻を形成しやすい傾向がある。このような粒子形成は、本発明の合金ナノ粒子を製造する上で不都合である。

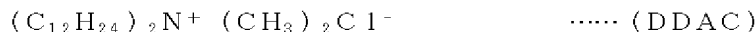
【0021】実際、還元剤濃度の全金属イオン濃度に対する割合 ( $[\text{還元剤}] / [\text{金属イオン}]$ : モル濃度比、なお、[金属イオン]は全金属イオンを指す) が4よりも小さい条件で還元を行うと、還元速度の速い金属イオンのみが還元され、還元速度の遅い金属イオンは反応せずに残ってしまった。また、前記割合が30よりも大きい条件で還元を行うと、使用する金属の還元速度の違いに関わらず、いずれの金属イオンも還元されたが、生成したナノ粒子は不可逆的に凝集してしまった。本発明による製造方法では、 $[\text{還元剤}] / [\text{金属イオン}]$  を4～30の範囲とする適切な還元剤濃度を選択することにより、ナノサイズの合金粒子からなる分散溶液を作製することができる。

【0022】また、工程(a)の逆ミセル溶液(1)および分散液(2)の調製において用いる界面活性剤としては、例えば下記式( $Na(AOT)$ )、( $DDAC$ )、( $CTAB$ )、( $NP-6$ )、( $DP-6$ )、( $DP-5$ )に示す化合物が挙げられるが、界面活性剤はこれらの例に限られるものではない。

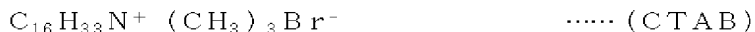
【0023】



【0024】



【0025】



【0026】



【0027】



【0028】



【0029】また、工程(a)において用いられる有機溶媒としては、シクロヘキサン、イソオクタン、n-ヘプタン、n-ドデカン、トルエン、等の無極性溶媒から選択するのが好ましい。

【0030】更に、工程(a)において用いられる金属塩としては、 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ 、 $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ 、 $\text{Al}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{R}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、(R: 軽希土類元素)等の塩化物をはじめ、各種遷移金属や希土類金属の塩化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩を原料として用いることができる。

【0031】次の工程(b)では、前記工程(a)で得られた分散溶液に、まず表面保護剤を加える。表面保護剤は、一般式:  $\text{R-X}$  (式中、Rは炭素原子数が6~22の直鎖または分岐の炭化水素基を表し、Xはカルボン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、チオール基またはアミノ基を表す。)で表される化合物から選択する。表面保護剤(R-X)を加えることによって、ナノ粒子表面上の工程(a)で用いた界面活性剤がR-Xと置き換わり、R-Xがナノ粒子表面に共有結合あるいはイオン結合することによって表面を覆い、ナノ粒子を外部環境の影響から保護することができる。

【0032】上記分散溶液に表面保護剤を加えた後、凝集剤を加えてナノ粒子を析出させる。ここで用いる凝集剤としては、前記工程(a)で用いた有機溶媒(例えば、シクロヘキサン、イソオクタン等)と混和することができ、この混和によって表面保護剤で覆われたナノ粒子の溶解度を減少させるような働きを有する溶媒が好適である。このような溶媒としては、エタノールあるいはアセトン等があり、凝集剤として用いれば、ナノ粒子を永久凝集させることなく析出させ、分散溶液中の界面活性剤および不要な表面保護剤を分離することができる。

【0033】次に、工程(c)では上記析出したナノ粒子を炭化水素溶媒を用いて再分散する。このような再分

【化1】

【化2】

【化3】

【化4】

【化5】

【化6】

散において用いる炭化水素溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、エーテル、ピリジンその他、いわゆる表面保護剤を構成する分子構造中の炭化水素鎖が可溶性溶媒から選択するのが好適である。

【0034】次いで、再分散したナノ粒子の粒子径サイズ分布を狭めるため、化学的粒子サイジングを行う。すなわち、工程(d)における化学的な粒子径サイズの選択的析出では、前記工程(b)で用いられたのと同様の凝集剤(エタノールあるいはアセトン等)を分散溶液に滴下することにより、粒子径サイズを制御しながら大きな粒子を選択的に沈殿させることができる。必要とする粒子径を制御して選択的沈殿を行った後、遠心分離あるいは濾過により沈殿物(ナノ粒子)を分離し、上澄みを除去する。分離により得られる沈殿物は、工程(c)で用いた炭化水素溶媒に分散可能である。また、化学的な粒子径サイズの選択的析出は複数回繰返し行うことにより、粒子径サイズ分布が更に狭められ、厳選されたナノ粒子を得ることが可能となる。

【0035】このようにして得られたナノ粒子は、粒子径サイズ分布幅が狭められ揃っているため、ナノ粒子の分散溶液を基板上に滴下し、溶媒を素早く(数秒以内)に乾燥させることにより、ナノ粒子が一つ一つ自己組織化的に配列した薄膜(構造体)を作製することができる。

【0036】上記のように各工程を経て得られた製造直後のナノ粒子は常磁性体であり、強磁性体に転位するには、窒素雰囲気下500~550℃以上でアニールする必要がある(工程(e))。この場合、凝集状態のナノ粒子をアニールすると本発明の目的とする10nm以下の粒子径サイズが得られず好ましくない。一方、上記のようなナノ粒子が自己組織的に配列したナノメートル・スケールの構造体としてアニールを行った場合、ナノ粒子表面に吸着した表面保護剤の作用により高温のアニールでも焼結は抑えられ、粒子径サイズは大きくならず強磁性体に転位する。

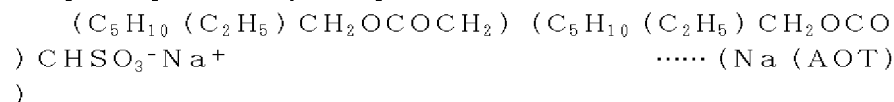
【0037】前記工程(a)～(e)を備えた本発明の製造方法により、室温かつ大気環境下で単分散強磁性合金ナノ粒子を簡便かつ安価に製造することが可能となる。また得られるナノ粒子群の粒子径サイズ分布は上記のように極めて狭いため、ナノ粒子が自己組織化的に二次元および三次元に配列した構造体を形成することが可能となる。これらの特徴は、次世代の超高密度磁気記録媒体を開発する上で重要である。

【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。ただし、本発明により製造される強磁性合金ナノ粒子はなんら実施例に限定されるものではない。

【0039】実施例1

まず、 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6 \cdot 6\text{H}_2$



【0041】次に、還元剤である $\text{NaBH}_4$ を1.45 mmol含む水溶液1.25 ml (2-a)を調製した。この水溶液(2-a)に、前記(1-b)で調整した配合と同じ上記界面活性剤 $\text{Na}(\text{AOT})$ を6.25 mmol含むイソオクタン溶液2.5 mlを注入し、溶液を静置しても沈殿が生じなくなるまで混合し、白濁状態の分散液(2)を得た。分散液(2)における水と界面活性剤のモル濃度比(Rw)は11である。なお、還元剤と全金属イオンのモル濃度比([還元剤]/[金属イオン])は7である。以下、水と界面活性剤のモル濃度比を(Rw)とし、還元剤と全金属イオンのモル濃度比を(B)とする。次いで、上記で調製した逆ミセル溶液(1)と分散液(2)とを素早く、激しく混合したところ溶液は直ちに黄色から黒色に変化し、 $\text{CoPt}$ 合金ナノ粒子が生成した分散溶液( $\text{CoPt}$ ナノ粒子コロイド溶液)が得られた。この分散溶液中の生成ナノ粒子は凝集することなく、少なくとも一ヶ月以上安定な分散状態にあった。

【0042】上記ナノ粒子分散溶液中で粒子表面には界面活性剤が吸着しており、粒子同士の凝集を防いでいる。一方、分散溶媒中にも余分な界面活性剤が漂っており、このような粒子表面に吸着していない界面活性剤が存在する場合、後述のナノメートル・スケールの自己組織化的構造体形成を阻害する要因となる。すなわち、薄膜状の構造体はアイランド状となり、広範囲で規則的な構造体が得られない。そのため、余分な界面活性剤の除去が必要である。この余分な界面活性剤は、分散溶液中に凝集剤(エタノール等)を多量に加え、遠心分離によってナノ粒子を沈殿させ、この沈殿させた粒子をヘキサン等の溶媒に再分散させるステップを繰り返し行うことによって除去することができる。

【0043】このようなステップを考慮して、前記 $\text{CoPt}$ ナノ粒子コロイド溶液に表面保護剤としてオレイン

Oとの仕込み比 $x_{\text{mix}} (= [\text{Co}^{2+}] / [\text{Co}^{2+} + \text{Pt}^{4+}])$ が0.5となるように配合した金属塩化物2種類を合計で0.22 mmol含む水溶液1.25 ml (1-a)を調製した。次に、下記式( $\text{Na}(\text{AOT})$ )で表される界面活性剤を6.25 mmol含むイソオクタン溶液2.5 ml (1-b)を調製し、前記調製の水溶液(1-a)に注入して溶液が透明になるまで超音波照射することにより混合し、逆ミセル溶液(1)を得た。なお、逆ミセル溶液(1)における水と界面活性剤のモル濃度比Rw ( $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{界面活性剤}]$ )は11である。

【0040】

【化7】

酸およびオレイルアミンをそれぞれ0.5 mmol/m<sup>1</sup>づつ加えて処理した後、エタノールを滴下したところ、空気に対して安定な黒色沈殿物が析出した。次に、遠心分離の後、上澄み液を廃棄して析出した黒色沈殿物を分離した。黒いペースト状の沈殿物はヘキサン中に再分散させることが可能であった。なお、ここで得られた $\text{CoPt}$ ナノ粒子の粒子径サイズ分布は20%程度であり、この状態では下記のナノ粒子が二次元あるいは三次元に規則正しく配列した薄膜(構造体)を作製することはできなかった。そこで、上記沈殿物をヘキサン溶媒に分散して、この分散溶液をエタノールで滴定することにより、粒子径サイズの選択的沈殿を行い、粒子径サイズ分布を10%以下に制御したナノ粒子を得た。次いで、10%以下に制御したナノ粒子のヘキサン分散溶液を基板上に滴下し、構造体を形成した。ヘキサンを用いることにより溶媒が素早く蒸発し、ナノ粒子が自己組織的に配列してナノメートル・スケールの構造体が形成された。

【0044】前記ナノ粒子をEPMA(Electro n Probe Micro Analysis)により元素分析を行ったところ、前記仕込み比 $x_{\text{mix}} = 0.5$ の場合、合金ナノ粒子の組成は $\text{Co}_{0.45}\text{Pt}_{0.55}$ であることが分かった。なお、仕込み比 $x_{\text{mix}}$ を変えて前記と同様にして得たナノ粒子のEPMA分析の結果から、ナノ粒子の組成は仕込み比 $x_{\text{mix}}$ に応じて変化し、組成を制御することが可能であった。また、 $\text{Co}_3\text{Pt}$ 、 $\text{CoPt}_3$ 合金ナノ粒子の場合、 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ との仕込み比 $x_{\text{mix}}$ を変えることにより製造できる。更に、 $\text{Fe}_3\text{Pt}$ 、 $\text{FePt}$ 、 $\text{FePt}_3$ の場合には、原料として $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ の代りに $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ あるいは $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ を用いることによって製造でき、他の希土類-遷移金属合金の場合にも同様にして合金ナノ粒子が製造できる。

【0045】前記粒子径サイズの選択的沈殿を行って析出、分離した沈殿物を再びヘキサソル媒中に分散し溶液とした。この分散溶液を透過電子顕微鏡（TEM）グリッド上に滴下し、素早く乾燥させることにより作製した薄膜（構造体）のTEM像を図1に示す。球状の $\text{Co}_{0.45}\text{Pt}_{0.55}$  ナノ粒子（直径3～4 nm）が約4 nmの間隔で、二次元ヘキサゴナルに配列した構造体を形成していることが分かった。また、図2は $\text{Co}_{0.45}\text{Pt}_{0.55}$  ナノ粒子が3次元に配列した構造体のTEM像を示す。図1、図2に示すような規則的な配列が観測されたのは、本発明により合成した $\text{Co}_{0.45}\text{Pt}_{0.55}$  ナノ粒子の粒子径サイズ分布の標準偏差が10%未満と極めて狭いことにより実現したものである。なお、自己組織化構造体の膜は約 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 程度に形成された。

【0046】また、 $\text{Co}_{0.45}\text{Pt}_{0.55}$  ナノ粒子を粉末X線回折法により観測した結果を図3の粉末X線回折パターンに示す。粉末X線構造解析から合成直後の $\text{Co}_{0.45}\text{Pt}_{0.55}$  ナノ粒子は、面心立方（fcc）構造を有することが分かった（図3（a））。更に、磁気測定を振動試料型磁力計により行ったところ、室温で常磁性を示した。このような常磁性 $\text{Co}_{0.45}\text{Pt}_{0.55}$  ナノ粒子が室温で強磁性を示すためには、結晶磁気異方性の大きい面心正方（fct）構造（ $K_u \sim 10^7 \text{ J m}^{-3}$ ）を有する必要がある。通常、バルク状態の $\text{CoPt}$ （ $\text{Co} : 25 - 60 \text{ at}\%$ ）は、 $825^\circ\text{C}$ でfcc構造からfct構造へ転位することが知られており、ナノサイズの $\text{CoPt}$ はこれよりも低い温度で転位が起これと考えられる。そこで、 $\text{Co}_{0.45}\text{Pt}_{0.55}$  ナノ粒子を窒素雰囲気下、 $500^\circ\text{C}$ 、 $550^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ の各温度でアニールを行ったところ、それぞれ図3（b）、（c）、（d）に示すように、温度上昇に伴い（111）、（200）面からの回折ピークが徐々に高角度側へシフト、 $500^\circ\text{C}$ （b）から $550^\circ\text{C}$ （c）の間で（001）、（110）面の回折ピークが出現し、fcc構造からfct構造へ構造転位した。fct構造へ構造転位したナノ粒子の磁気測定を行った結果、アニール温度 $550^\circ\text{C}$ の場合に室温で保磁力 $3420 \text{ G}$ 、 $600^\circ\text{C}$ の場合に室温で保磁力 $6280 \text{ G}$ の強い強磁性を示した。図4にナノ粒子のアニール温度と保磁力の関係を示す。

【0047】上記のように製造直後のナノ粒子は常磁性

体であり、窒素雰囲気下 $500 \sim 550^\circ\text{C}$ 以上でアニールすることにより強磁性体に転位する。この場合、ナノ粒子が凝集した状態でアニール（ $550^\circ\text{C}$ ）すると、焼結により粒子サイズは $10 \sim 20 \text{ nm}$ 程度まで大きくなった。従って凝集状態のナノ粒子をアニールすると本発明の目的とする $10 \text{ nm}$ 以下の粒子サイズが得られず好ましくない。しかしながら、前記図3で示したようなナノ粒子が一つ一つ配列したナノメートル・スケールの構成状態（構造体）でアニールを行った場合、ナノ粒子表面に吸着した表面保護剤の作用により $550^\circ\text{C}$ のアニールでも焼結は抑えられ、粒子サイズは大きくならないことが確認された。

#### 【0048】実施例2～6

実施例1において、水と界面活性剤のモル濃度比（ $R_w$ ）を11とし、還元剤と全金属イオンのモル濃度比（ $B$ ）を7としたのを、これら（ $R_w$ ）と（ $B$ ）の濃度比のどちらか一方を変えて、（ $R_w : B$ ）=（13 : 7）（実施例2）、（16 : 7）（実施例3）、（4 : 7）（実施例4）、（11 : 30）（実施例5）、（11 : 4）（実施例6）とした以外は実施例1とまったく同様にしてナノ粒子を製造した。得られたそれぞれのナノ粒子の粒子径サイズをTEM観察から求めた。粒子径サイズの測定結果および分散溶液状態を、ミセル溶液調製条件：水と界面活性剤のモル濃度比（ $R_w$ ）、全金属イオンのモル濃度比（ $B$ ）と併せて表1に示す。

#### 【0049】参考例1～5

実施例1において、水と界面活性剤のモル濃度比（ $R_w$ ）を11とし、還元剤と全金属イオンのモル濃度比（ $B$ ）を7としたのを、これら（ $R_w$ ）と（ $B$ ）の濃度比を変えて、（ $R_w : B$ ）=（18 : 7）（参考例1）、（25 : 7）（参考例2）、（11 : 3）（参考例3）、（10 : 33）（参考例4）、（3 : 7）（参考例5）とした以外は実施例1とまったく同様にしてナノ粒子を製造した。得られたそれぞれのナノ粒子の粒子径サイズをTEM観察から求めた。粒子径サイズの測定結果および分散溶液状態を、ミセル溶液調製条件：水と界面活性剤のモル濃度比（ $R_w$ ）、全金属イオンのモル濃度比（ $B$ ）と併せて表1に示す。

#### 【0050】

#### 【表1】



例	水と界面活性剤とのモル濃度比(Rw)	還元剤と全金属イオンとのモル濃度比(B)	粒子径サイズ(nm)	分散溶液の状態
実施例1	11	7	3~4nm	安定した分散溶液で、単分散のナノ粒子が得られた
実施例2	13	7	3~4nm	安定した分散溶液で、単分散のナノ粒子が得られた
実施例3	16	7	3~4nm	安定した分散溶液で、単分散のナノ粒子が得られた
実施例4	4	7	3~4nm	安定した分散溶液で、単分散のナノ粒子が得られた
実施例5	11	30	3~4nm	安定した分散溶液で、単分散のナノ粒子が得られた
実施例6	11	4	3~4nm	安定した分散溶液で、単分散のナノ粒子が得られた
参考例1	18	7	3~4nm	分散液は得られず、ナノ粒子は凝集により沈殿
参考例2	25	7	3~4nm	分散液は得られず、ナノ粒子は凝集により沈殿
参考例3	11	3	3~4nm	還元剤濃度が少ないため、Coイオンが未反応
参考例4	10	33	3~4nm	安定な分散溶液が得られず、時間とともに沈殿を生じた
参考例5	3	7	3~4nm	水と界面活性剤の濃度比が小さすぎるため、ミセル溶液が得られず、ナノ粒子分散液が得られず

【0051】TEM分析の結果実施例1~6では、粒子の凝集は見られず単分散の溶液が得られ、粒子径サイズはいずれも3~4nmであった。これに対して、参考例1~5では粒子径サイズはいずれも3~4nmであるものの、参考例1、2では、粒子が凝集により沈殿を生じてナノ分散溶液が得られなかった。参考例3では、還元剤濃度が少ないため、Coイオンが未反応であった。参考例4では、時間経過とともに沈殿を生じ安定した分散液が得られなかった。参考例5では、水と界面活性剤濃度比が小さ過ぎるために逆ミセル溶液が得られず、安定したナノ粒子分散液は得られなかった。このように、参考例1~5では、粒子径サイズはいずれも3~4nmであるが、凝集により沈殿が生じたりして安定した分散溶液が得られなかった。なお、一般に逆ミセル法によって得られるナノ粒子の大きさは、水反応場の大きさ（水と界面活性剤の濃度による）に依存するが、本実施例におけるCoPt合金の場合には、粒子径サイズはいずれも3~4nmであった。これは、PtイオンがCoイオンよりも還元されやすくPtナノ粒子の生成メカニズムに誘導されてCoPt合金が成長したためと考えられる。

【0052】

【発明の効果】本発明によれば、界面活性剤によって有

機溶媒中に安定に分散したナノサイズの水滴を反応場として適用し、複数種の金属イオンと界面活性剤を含む逆ミセル溶液（1）と、ホウ水素化物よりなる還元剤と界面活性剤を含む分散液（2）とを急速に混合する工程を備えたことにより、安定した分散溶液が得られ、単分散の強磁性合金からなる粒子径サイズが10nm以下のナノ粒子を製造する方法が提供される。

【0053】また、前記逆ミセル溶液（1）と前記分散液（2）との混合を室温下で行うことにより、簡便で安価な強磁性合金ナノ粒子を製造する方法が提供される。更に、前記分散液（2）を均一な分散液とすることにより単分散の強磁性合金ナノ粒子を製造する方法が提供される。更にまた、前記逆ミセル溶液（1）および前記分散液（2）における水と界面活性剤のモル濃度比 $Rw$ （ $[H_2O] / [界面活性剤]$ ）を4~16の範囲とすることにより、逆ミセル溶液が生成され、粒子が不可逆的に凝集しない単分散の強磁性合金ナノ粒子を製造する方法が提供される。あるいは、前記還元剤と全金属イオンのモル濃度比（ $[還元剤] / [金属イオン]$ ）を4~30の範囲とすることにより、還元速度の異なる金属イオンを合金化し、粒子が不可逆的に凝集しない単分散の強磁性合金ナノ粒子を製造する方法が提供される。ま

た、粒子径サイズを10 nm以下とすることにより、超高密度記録用に適したナノメートル・スケールで規則的に配列した構造体の自己組織化的構成を実現することが可能となる。

【0054】強磁性合金ナノ粒子の製造方法において、以下の(a)～(e)の工程；

(a) 複数種の金属イオンと界面活性剤を含む逆ミセル溶液(1)と、ホウ水素化物よりなる還元剤と界面活性剤を含む分散液(2)とを急速に混合する工程、

(b) 表面保護剤および凝集剤を加えてナノ粒子を析出させる工程、(c) ナノ粒子に炭化水素溶媒を加えてナノ粒子の再分散を行う工程、(d) 凝集剤を加えて粒子径サイズの選択的沈殿を行う工程、(e) ナノ粒子をアニールすることにより強磁性合金ナノ粒子を得る工程、を備えることによって、凝集しない安定した分散溶液が得られ、単分散で粒子径サイズが10 nm以下で粒径サ

イズ分布幅が狭く、高い保磁力を有する強磁性合金からなるナノ粒子を、室温、大気環境下で簡便かつ安価に製造する方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

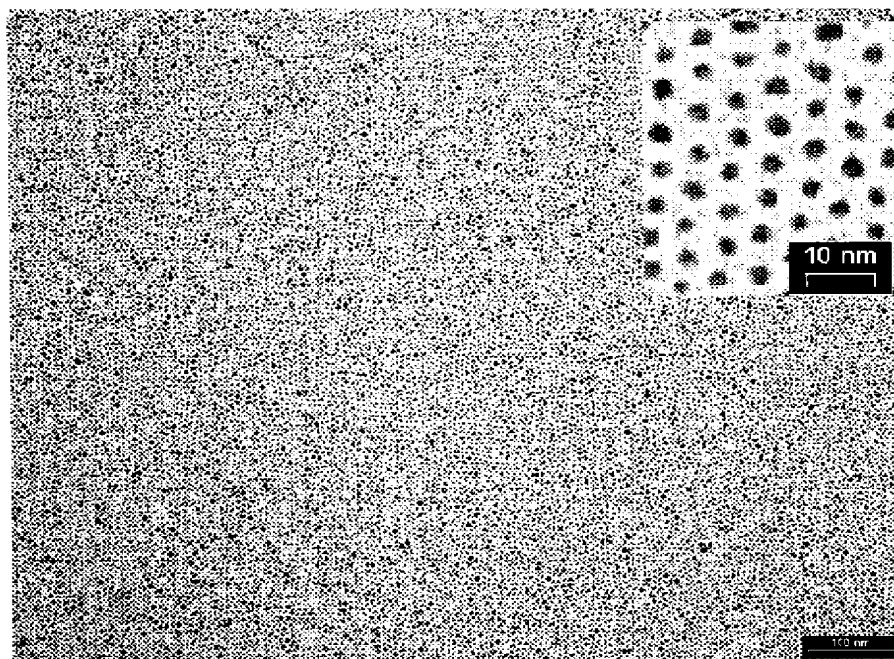
【図1】実施例1のヘキサン中に分散した沈殿物をTEMグリッド上で乾燥させた構造体の二次元ヘキサゴナルに配列した $\text{Co}_{0.45}\text{Pt}_{0.55}$ ナノ粒子のTEM像である。

【図2】実施例1のヘキサン中に分散した沈殿物をTEMグリッド上で乾燥させた構造体の三次元に配列した $\text{Co}_{0.45}\text{Pt}_{0.55}$ ナノ粒子のTEM像である。

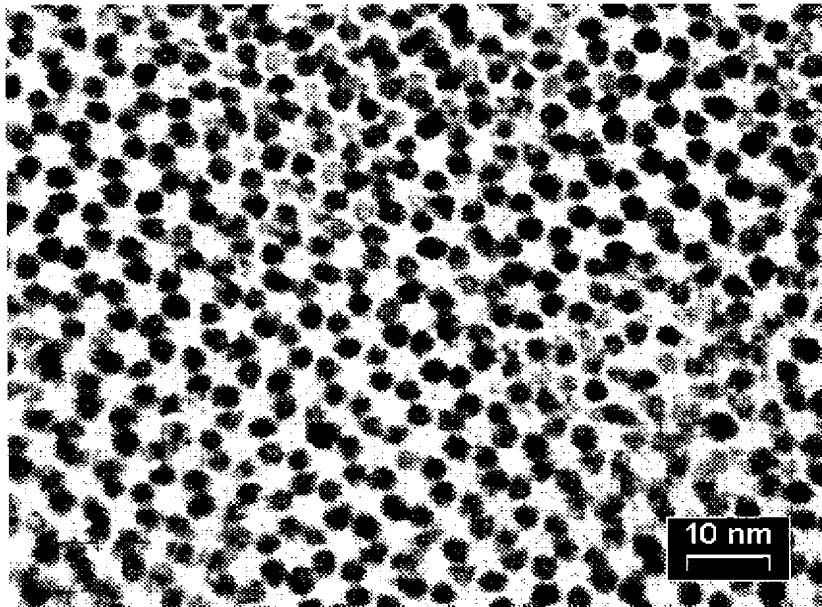
【図3】実施例1の $\text{Co}_{0.45}\text{Pt}_{0.55}$ 組成を有するナノ粒子の製造直後と500℃～600℃でのアニーリング後の粉末X線回折パターンを示す図である。

【図4】実施例1の $\text{Co}_{0.45}\text{Pt}_{0.55}$ 組成を有するナノ粒子のアニール温度と保磁力の関係を示す図である。

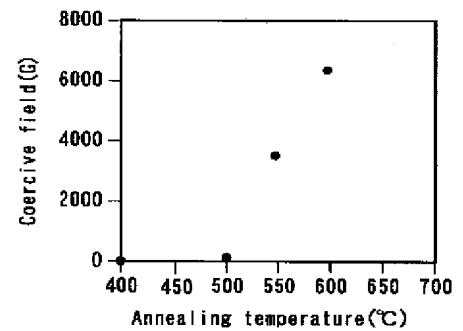
【図1】



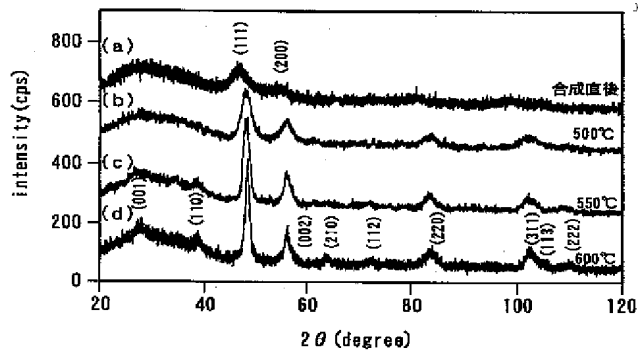
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 1 1 B 5/842

C 2 2 C 5/04

// C 2 2 C 5/04

38/00

3 0 3 A

38/00

3 0 3

H 0 1 F 1/06

S

(72) 発明者 岩崎 洋

F ターム(参考) 4K017 BA02 CA01 CA08 DA03 EA01

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

EJ02 FA19

ー株式会社内

5D006 BA02 BA04 BA05 BA08

5D112 AA05 BB02 BB05 BB06 BB11

5E040 AA01 CA01 CA06 HB08 HB11

NN06 NN17